

1-phenyl-3,3-bis (phenylthio) propane-1-oneの 電解脱離反応

著者	佐藤 正紀, 傘 孝之
雑誌名	日本歯科大学紀要. 一般教育系
巻	15
ページ	99-103
発行年	1986-03-25
URL	http://doi.org/10.14983/00000296



1-Phenyl-3, 3-Bis (phenylthio) propane-1-one の電 解 脱 離 反 応

Electrochemical Elimination of 1-Phenyl-3, 3-Bis
(phenylthio) propane-1-one

歯 学 部 佐 藤 正 紀
傘 孝 之

Masanori SATO and Takayuki KARAKASA
Chemical Laboratory, Nippon Dental University,
Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102, JAPAN

(1985年11月29日 受理)

我々は以前から有機硫黄化合物の電解還元反応について研究をおこなってきた¹⁾。その一貫として、1-phenyl-3-phenylthio-2-propene-1-one (1) の電解還元中、少量不純物として含まれていた 1-phenyl-3, 3-bis (phenylthio) propane-1-one (2) がほぼ中性条件下に陰極室で1に変換されることを見い出した。通常、オレフィンの二重結合へチオールはかなり容易に付加し、生成した付加物は強塩基性条件下でチオールの脱離により再びオレフィンを生成する²⁾。同様に2も塩基性条件下で1とチオフェノールの反応によりほぼ定量的に生成するが、生成した2はアルコラートの様な強塩基性条件下で処理しないと1は生成しない。従って、この反応(すなわち2から1への変換)がほぼ中性条件下で可能になることは、炭素炭素二重結合の保護反応として非常に重要と考えられる。そこで今回は2をモデル化合物として種々の条件下この電解脱離反応をおこない、その適用条件等について検討したので報告する。

結果と考察

表1に示すように、極性の強い Dimethyl Sulfoxide (DMSO) 溶媒で定電流電解 (5 mA) をおこなった場合、支持電解質に LiClO_4 を用いた場合と Tetraethylammonium p-toluene Sulfonate (TEAp-Ts) を用いた場合とでは電極電位および生成物 (1) の収率にちがいがあり、 LiClO_4 では電位が著しく下がるのに対し TEAp-Ts では $-1.3 \sim -1.4\text{V}$ を示し、しかも収率もやや向上した。一方極性の弱い CH_3CN , Tetrahydrofuran (THF) 等の溶媒では TEAp-Ts, Tetra-n-butyl ammonium perchlorate (TBAP) いずれを用いた場合でも定電流 (3mA) に対して $-0.6 \sim -0.9\text{V}$ を示し1を好収率で得た。また2は DMSO を用いた場合 trans (1) が cis (1) にに対し約1.5 倍量多く生成し、DMSO より極性の弱い CH_3CN ではその比率が小さく約1.2:1 さらに極性を弱めた CH_3CN -THF (2: 6) の混合溶媒および THF では cis (1) のみが生成した。しかし支持電解質の違いによる生成物の trans, cis の比率に与える影響は認められなかった。

化合物 (2) は強塩基を作用させるとチオフェノールの脱離がocこり cis (1) と trans (1) の混合物が得られる。この反応を THF 中でエチルアルコラートを用いておこない TLC でモニターすると cis (1) のスポットが先に認められた。更に反応を2の消失するまで行くと1を 50% [trans (1) と cis (1) の比率1: 3] の収率で得た。

以上のことから、2の電解反応は1の収率が高くしかも溶媒の極性の強さを変えることで立体選択性を変化できるので2の脱離反応として有用であると思われる。

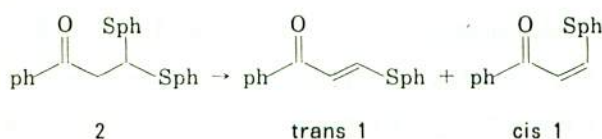


表 1

溶 媒	支持電解質	電 流 mA	電 位 V (Vs Ag/AgCl)	1 の収率 (%)	trans: cis*
DMSO	LiClO_4	5	$-2.0 \sim -2.4$	60	0.15: 0.10
DMSO	TEAp-Ts	5	$-1.3 \sim -1.4$	70	0.23: 0.15
CH_3CN	TEAp-Ts	3	$-0.7 \sim -0.9$	80	0.25: 0.21
$\text{CH}_3\text{CN} + \text{THF}$	TEAp-Ts	3	$-0.6 \sim -0.8$	80	— 0.32
THF	TBAP	3	$-0.6 \sim -0.8$	85	— 0.50

* mmol

また、図-1に2の定電流電解を DMSO-LiClO₄ [系1], CH₃CN-TEAP-Ts [系2], THF-TBAP [系3] の各系でおこなった電解槽中の各成分の濃度と通電時間との関係を示した。系1は cis (1), trans (1) とともに通電約10分後にはほぼ同時に生成し、系2は cis (1) を先に生成した。そして両系とも通電経過とともに trans (1) の方が速い生成速度で進行した。一方系3は cis (1) のみを生成するが他の系に比べ極めて遅い進行度を示した。

すでに述べたように2は強塩基を作用させると trans (1) と cis (1) の混合物を生じる。そしてこの反応は2から cis (1) への反応性の方が trans (1) への反応性より高く、また cis (1) は塩基の存在で trans (1) へ変化し平衡に達することが認められた。

以上の結果から通電により陰極近傍に発生する強塩基 (electrogenerated base: EGB⁻)³⁾ によって反応が進行するものと考えられる。さらに極性の強い溶媒ほどより反応性の強い EGB⁻ が発生し直接 trans (1) を生成するものと推定される。また EGB⁻ は通常の塩基

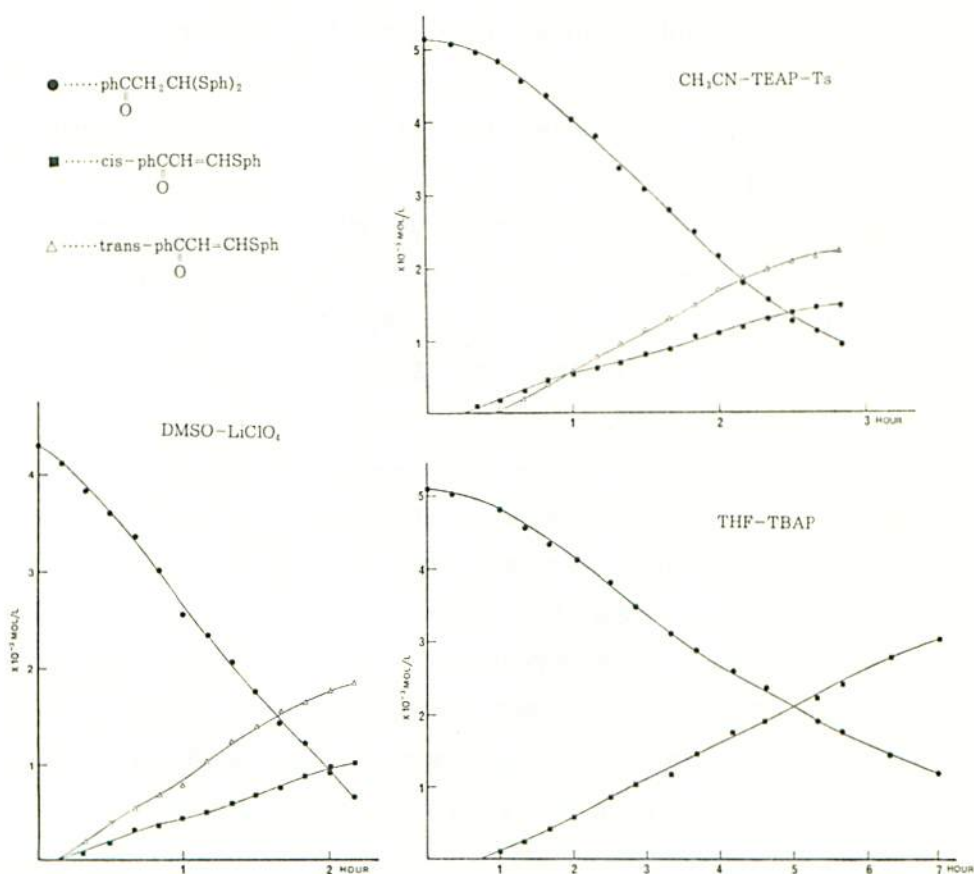


図 1

とは異なり強塩基ではあるが蓄積しないことから、極性の弱い溶媒中で生成した *cis* (1) は *trans* (1) への移行が抑制されるものと考えられる。

実 験

溶媒、支持電解質は市販の製品をそのまま使用し、定電流電解は北斗電工製のポテンシオスタット/ガルバノスタット HA-301、参照電極は銀/塩化銀電極（東亜電波製）を用いて測定した。また各一定時間毎に採取した電解溶液の分析には日立高速液体クロマトグラフィー 638-30 型を用いて分離同定定量を行った。検出器は日立紫外吸収型 635M を用い 280nm で測定した。カラムはセンシューバック SSC-SILICA-1251-N を使用し、移動相はベンゼンを用い流速 2ml/min で分析した。生成物の定量は横河ヒューレットパッカー製インテグレーター HP3390A を用いて標準サンプルの検量線より求めた。(E)-及び (Z)-1-phenyl-3-phenylthio-2-propene-1-one (*trans* 1 と *cis* 1) は文献記載の方法により合成した⁴⁾。

1-phenyl-3, 3-bis (phenylthio) propane-1-one (2) の合成: 1-phenyl-3-phenylthio-2-propene-1-one (1) (1.6mmol) と過剰量のチオフェノール (2.7mmol) をアセトニトリル溶媒中 (60ml) で触媒にトリエチルアミン (約 1ml) を加えて室温で一晩攪拌した。次に反応混合物を 100ml の水にあけてエーテル抽出し、カラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200: 展開溶媒ベンゼン) により 2 を得た。2: 収率 82%; mp 79~80°C; IR (KBr) 1670cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.42 (d, J=7Hz, 2H), 5.12 (t, J=7Hz, 1H), 7.13-7.87 (m, 15H)。

化合物 (2) の電解: 電解槽は径 30mm, 長さ 80mm のガラス製容器 2 つを H 型に接続し隔膜 (グラスフィルター, 径 20mm) で仕切り陰極槽, 陽極槽とした。作用電極および対極には炭素棒 (径 6mm, 長さ 35mm) を用い極間距離 60mm にセットした。塩橋は飽和カリウム寒天ゲルを使用した。

試料溶液は 2 約 0.5mmol, 支持電解質 10mmol を溶媒で 35ml に調製し陰極槽に入れ、一方陽極槽には陰極槽と同じ支持電解質, 溶媒のみで同濃度にしたものを入れた。そして両槽ともスターラーで攪拌しながら室温で電解をおこなった。陰極槽は通電後 10 分毎に TLC によりモニターし, 2 が消失するまで通電した。電解終了後陰極槽溶液を水にあげ, エーテル抽出し溶媒を留去後, 生成物をカラムクロマトグラフィー (ワコーゲル C-200, 展開溶媒ベンゼン) により単離精製した。

謝 辞

本研究を行うに当り、種々の適切なるご指導を賜りました薩摩林貞美教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐藤正紀・傘 孝之・鈴木洋一, 日本歯科大学紀要, 第13号, 103 (1984): 佐藤正紀・傘 孝之, 日本歯科大学紀要, 第14号, 95 (1985).
- 2) 大饗茂編「有機硫黄化学—合成反応編」化学同人, p. 33 (1982).
- 3) T. Nishino and Y. Omoto, *J. Chem. Soc., Perkin 1* 935 (1981): 庄野達也・松村功啓・化学, 38巻2号, p. 47 (1983).
- 4) N. Engelhard and A. Kolb, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 673, 136 (1964).